

# COMBUSTION DE PROPULSANTES LIQUIDOS

Por CARLOS SANCHEZ TARIFA

Dr. Ingeniero Aeronáutico  
Jefe de la Sección de Motores de Reacción del I.N.T.A.E.T.

## 1. Introducción.

Se exponen en este artículo los principales resultados obtenidos en un programa de investigación sobre combustión de propulsores líquidos que se ha llevado a cabo en estos últimos años en el Instituto Nacional de Técnica Aeronáutica "Esteban Terradas". Estos trabajos de investigación se han desarrollado mediante contratos con la Oficina de Investigaciones Aeroespaciales de las Fuerzas Aéreas de los Estados Unidos.

El grupo de trabajo sobre combustión fue creado y dirigido, hasta fecha muy reciente, por nuestro compañero GREGORIO MILLÁN. Este grupo ha realizado numerosas investigaciones sobre combustión, incluyéndose entre sus programas los trabajos sobre combustión de líquidos, cuyos principales resultados se exponen en este artículo.

El programa de investigación sobre la combustión de líquidos ha comprendido los siguientes trabajos:

a) Estudios teóricos y experimentales sobre los efectos de interacción y de convección en la combustión de gotas de hidrocarburos en atmósfera oxidante.

b) Estudios matemáticos sobre combustión de nubes de gotas.

c) Estudios teóricos y experimentales sobre combustión de monergoles en forma de gotas.

d) Estudios teóricos y experimentales sobre la influencia de la cinética química en la combustión de bipropulsores.

e) Combustión de ácido nítrico y de bromo en atmósfera de hidrógeno.

A causa de la gran extensión de los mencionados trabajos, nos limitaremos a dar aquí los resultados más importantes de los apartados c), d) y e), trabajos que han sido realizados en colaboración con nuestros compañeros SALAS LARRAZÁBAL, PÉREZ DEL NOTARIO y GARCÍA MORENO. Previamente se expondrá el problema general de la combustión de líquidos fraccionados en gotas esféricas de pequeño tamaño, problema cuyo estudio teórico general ha sido uno de los principales trabajos realizados por el grupo.

## 2. El problema general de la combustión de líquidos.

En la mayor parte de los procesos de combustión de tipo tecnológico el combustible se introduce en el quemador en fase líquida. Por tanto, es de gran interés práctico el estudio de estos procesos, en los cuales se encuentra en estado líquido el com-

bustible o alguna de las especies químicas que intervienen en la combustión.

La temperatura de ebullición de la mayoría de los combustibles es baja en comparación con las temperaturas a las cuales se producen en forma apreciable las reacciones de combustión. Por tanto, exceptuando algunos tipos de hipergoles, la combustión de un líquido se produce, generalmente, en forma gaseosa, debiendo ir precedida por la evaporación del mismo.

En la gran mayoría de los quemadores industriales, y especialmente en las cámaras de combustión de los motores de reacción, no hay volumen suficiente para que el combustible líquido se evapore previamente y se mezcle con el oxidante o con los vapores de otro líquido con el que haya de producirse la reacción de combustión. Así, pues, la evaporación del líquido, el mezclado de sus vapores y la combustión han de producirse simultáneamente, siendo esta combinación de procesos lo que caracteriza la combustión de líquidos.

La combustión de líquidos puede producirse de una de las maneras siguientes:

#### 1.<sup>a</sup> *Combustión de un líquido en una atmósfera oxidante.*

Tal sería el caso de la combustión de gotas de hidrocarburos en el aire, característica de las cámaras de combustión de los motores de reacción (exceptuando los cohetes) y de los motores alternativos de inyección.

Este caso constituye un caso particular del caso general de la combustión de un líquido en el seno de un gas apto para reaccionar con sus vapores. Como ejemplo puede citarse la combustión de una gota de ácido nítrico en una atmósfera de hidrógeno.

#### 2.<sup>a</sup> *Combustión de dos líquidos reactantes.*

Este caso es típico de los motores cohete bi-propulsantes, pudiendo citarse como ejemplo la inyección simultánea y en fase líquida de anilina y ácido nítrico en la cámara de combustión de uno de dichos motores. Las leyes por las que se gobierna este proceso de combustión son básicamente las mismas que las del caso anterior.

#### 3.<sup>a</sup> *Combustión o descomposición de un líquido aislado (monopropulsante o monergol).*

Este caso se produce cuando los vapores del líquido se descomponen o pueden reaccionar entre sí, funcionando con este tipo de combustión los mo-

tores cohetes monopropulsantes. Existen las tres alternativas siguientes:

a) La molécula del monergol contiene combustible y oxidante. Tal es el caso, por ejemplo, del nitrometano ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ).

b) La molécula del monergol es inestable, descomponiéndose a elevadas temperaturas. Ejemplo: hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ).

c) El monergol está formado por una mezcla de un combustible y un oxidante líquidos, que no reaccionan a la temperatura ambiente. Ejemplo: una mezcla de ácido nítrico y de acetato de amilo.

En la fig. 1, *a* se representa esquemáticamente cómo se produce la combustión de un líquido en la atmósfera de un gas capaz de reaccionar con los vapores del mismo, y en la fig. 1, *b* la combustión o descomposición de un monergol o líquido monopropulsante.

En ambos casos se comprueba teórica y experimentalmente que las reacciones de combustión ocurren, fundamentalmente, en una zona de pequeño espesor que se encuentra a elevada temperatura (la llama). Desde la zona de reacción se transmite calor por conducción, y en una pequeña parte también por radiación, al líquido, manteniendo su superficie a la temperatura de ebullición y proporcionando el calor necesario para la evaporación del mismo. La zona de reacción actúa como un sumidero de los gases reactantes y como una fuente de los productos gaseosos de la combustión. Así, pues, el combustible y el oxidante (o los vapores del monergol) llegan mediante un proceso de difusión a la zona de reacción, mientras los productos de la combustión se difunden hacia el exterior.

La velocidad de combustión, medida, por ejemplo, por la masa de líquido que se quema por unidad de tiempo y por unidad de área, viene fijada por el balance que se establece automáticamente entre los mencionados procesos.

### 3. Combustión de gotas.

La introducción del combustible en fase líquida en el quemador se efectúa invariablemente en forma de chorro, el cual se fracciona antes de la combustión en una nube de gotas de pequeño tamaño. Por tanto, la combustión de gotas, o de pequeñas esferas líquidas, es el proceso tecnológico de mayor interés en el problema de la combustión de líquidos.

A su vez, en la combustión de una nube de gotas el proceso básico lo constituye la combustión de una gota aislada en una atmósfera en calma, pro-

Fig. 1, a). — Representación esquemática de la combustión de un líquido en atmósfera oxidante (o en atmósfera reactante).

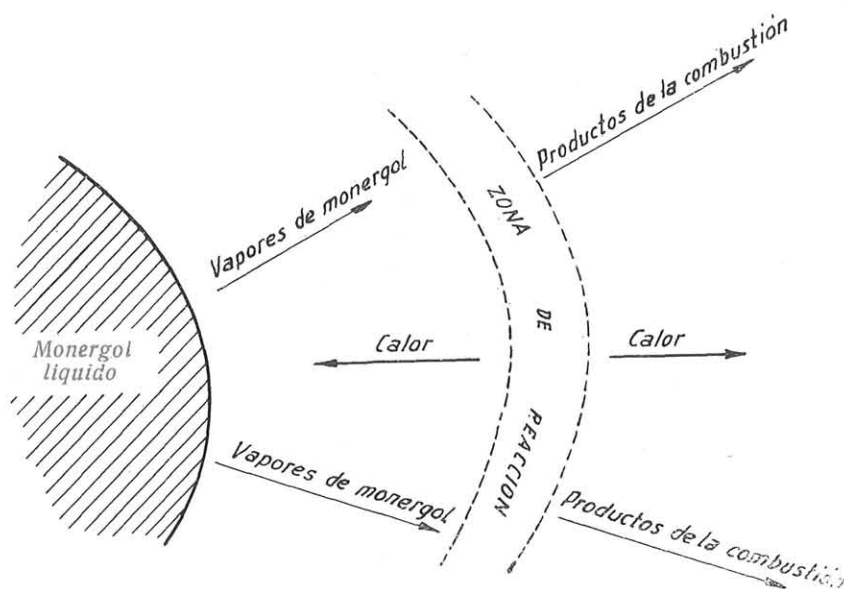
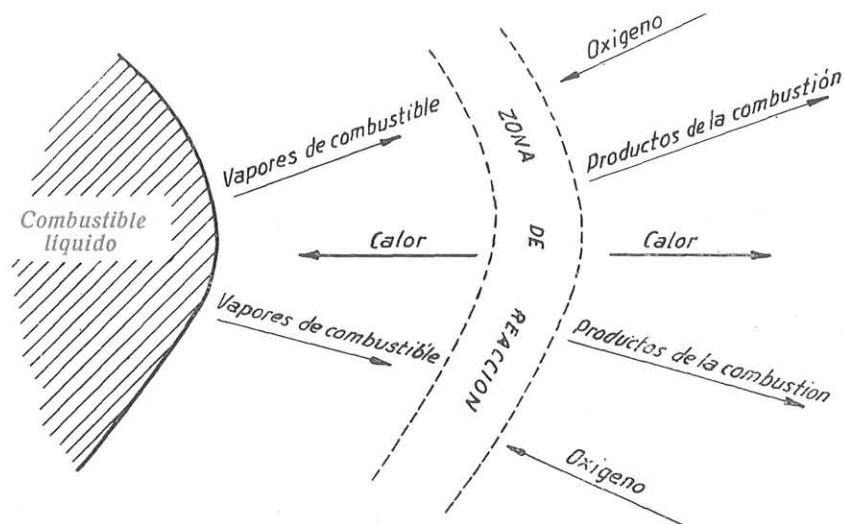


Fig. 1, b). — De la combustión o descomposición de un monergol.

ceso que resulta perturbado por la presencia de gotas próximas (fenómenos de interacción) y por no estar las gotas inmóviles respecto a la atmósfera reactante que las rodea (fenómenos de convección).

El proceso de la combustión de una gota es cualitativamente semejante al de la combustión de una superficie líquida de cualquier forma, pero su tratamiento matemático es mucho más sencillo, ya que las gotas pueden asimilarse a esferas, y prescindiendo de los efectos de la convección libre el problema tiene simetría esférica, no existiendo más coordenada que la distancia radial al centro de la gota.

El estudio matemático de la combustión de una gota aislada en atmósfera en calma se efectúa bajo las hipótesis siguientes:

a) Se admite la existencia de simetría esférica,

despreciándose la influencia de la convección libre. Se ha demostrado que la convección libre modifica los resultados en gotas grandes, pero no en forma sustancial.

b) Se considera el proceso estacionario. Esta condición implica que el proceso solo es estrictamente aplicable a la combustión de gotas de diámetro constante, a las que se les suministre un caudal de combustible líquido igual al que se evapora y se quema. No obstante, puede demostrarse que la hipótesis de estado estacionario no altera sustancialmente los resultados a causa de que la velocidad radial de recesión de la superficie de la gota es muy pequeña comparada con las velocidades de difusión de las distintas especies químicas que intervienen en el proceso.

c) Se consideran únicamente como especies químicas

micas las reactantes (combustible y oxidante) y los productos de la combustión. Los radicales que intervienen en los pasos intermedios de la reacción química de combustión solamente se consideran para deducir una expresión global de la velocidad de reacción o velocidad de producción de los productos de la combustión.

d) La presión del gas se toma constante en todo el proceso. Esta hipótesis se admite normalmente en el estudio de las llamas laminar del tipo de las que aquí se consideran, y se justifica a causa de las reducidas velocidades que existen en todo el proceso.

e) Para simplificar se toman valores medios y constantes para la mezcla de los calores específicos y del coeficiente de conductividad térmica.

f) Se supondrá que todo el calor se transmite por conducción, ya que el calor transmitido por radiación es solamente una pequeña fracción del calor total.

### Ecuaciones generales.

Bajo las hipótesis anteriores, las ecuaciones generales del proceso son las siguientes:

#### CONTINUIDAD.

Si  $w_i$  es la velocidad de reacción de la especie  $i$ , o masa que se produce de la misma por unidad de volumen y en la unidad de tiempo;  $\varepsilon_i$  es la relación entre el flujo másico de la especie  $i$  y el flujo total;  $m$  es el gasto total másico, y  $r$  el radio, tenemos:

$$\frac{m}{4\pi r^2} \frac{d\varepsilon_i}{dr} = w_i. \quad [1]$$

Si  $\nu_i$  son los coeficientes estequiométricos de la reacción global, y  $M_i$  los pesos moleculares, tendremos:

$$\frac{w_i}{\nu_i M_i} = \pm \frac{w_j}{\nu_j M_j}. \quad [2]$$

Por tanto:

$$\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{is}}{\nu_i M_i} = \pm \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_{js}}{\nu_j M_j}. \quad [3]$$

#### ENERGÍA.

La ecuación de la energía expresa que la suma de los flujos de entalpía y calor a través de una superficie esférica concéntrica con la gota es constan-

te. Esta constante se obtiene expresando la ecuación en la superficie de la gota y poniendo de manifiesto que el calor se invierte en evaporar el combustible. Resulta:

$$m \left( \sum_i h_i \varepsilon_i - \sum_i h_{is} \varepsilon_{is} + q_l \right) - 4\pi r^2 \bar{\lambda} \frac{dT}{dr} = 0. \quad [4]$$

Expresando las entalpías en función de las temperaturas, se obtiene:

$$m \left[ \sum_i (\varepsilon_i - \varepsilon_{is}) h_i^0 + (T - T_0) \sum_i c_{p,i} \varepsilon_i - (T - T_0) \sum_i c_{p,i} \varepsilon_{is} + q_l \right] - 4\pi r^2 \bar{\lambda} \frac{dT}{dr} = 0. \quad [5]$$

Refiriendo la ecuación a los productos de la combustión, introduciendo el calor de reacción mediante las relaciones [3] y tomando un valor medio para los calores específicos, resulta:

$$m [\bar{c}_p (T - T_s) - q_r \varepsilon_s + q_l] - 4\pi r^2 \bar{\lambda} \frac{dT}{dr} = 0. \quad [6]$$

#### DIFUSIÓN.

Si  $Y_i$  son las fracciones másicas de cada especie y  $\mathcal{L}_{ij}$  los números de LEWIS-SEMENTOV, dados por:

$$\mathcal{L}_{ij} = \frac{\bar{\lambda}}{\rho D_{ij} c_p}, \quad [7]$$

y admitiendo que solamente existe difusión por concentración, resulta:

$$\sum_j \frac{Y_j}{M_j} \left[ \frac{m c_p}{4\pi r^2 \bar{\lambda}} \left( \frac{\varepsilon_j}{Y_j} - \frac{\varepsilon_i}{Y_i} \right) \mathcal{L}_{ij} - \frac{1}{Y_i} \frac{dY_i}{dr} + \frac{1}{Y_j} \frac{dY_j}{dr} \right] = 0. \quad [8]$$

#### CONDICIONES EN LOS LÍMITES.

Se supondrá que no existen reacciones en fase líquida y que solamente existe una especie líquida. Asimismo se supondrá que en el infinito la reacción química ha terminado y que la temperatura y composición de la atmósfera en el infinito son conocidas. Resulta:

En la superficie de la gota:

$$r = r_s \begin{cases} T = T_s; \\ \varepsilon_{1s} = 1; \\ \varepsilon_{is} = 0 \quad (i \neq 1). \end{cases}$$

En el infinito:

$$r = \infty \quad \left\{ \begin{array}{l} T = T_{\infty}; \\ Y_{1\infty} = 0 \rightarrow \varepsilon_{1\infty} = 0; \\ Y_i = Y_{i\infty}. \end{array} \right.$$

Existe una condición en los límites en exceso respecto al número de ecuaciones diferenciales, la cual proporciona el gasto másico  $m$ , que es el valor propio del sistema.

#### SOLUCIÓN DEL SISTEMA.

La solución del problema se facilita en gran manera si se admite que el espesor de la llama o de la zona de reacción es igual a cero. Esto equivale a suponer que la velocidad de reacción es infinita, y es la hipótesis con que generalmente se ha estudiado la combustión de gotas. Esta hipótesis implica que no intervenga la cinética química en el proceso, por lo cual la solución es mucho más sen-

cilla, integrándose analíticamente las ecuaciones del sistema. Una solución del proceso basada en esta hipótesis, así como las conclusiones a que se llega, pueden verse, por ejemplo, en la referencia 1.

Precisamente una de las contribuciones más importantes de las investigaciones sobre combustión de líquidos efectuadas en el I.N.T.A. ha sido demostrar la importancia fundamental de la cinética química en la combustión de gotas cuando éstas son de pequeño tamaño o cuando la presión es reducida.

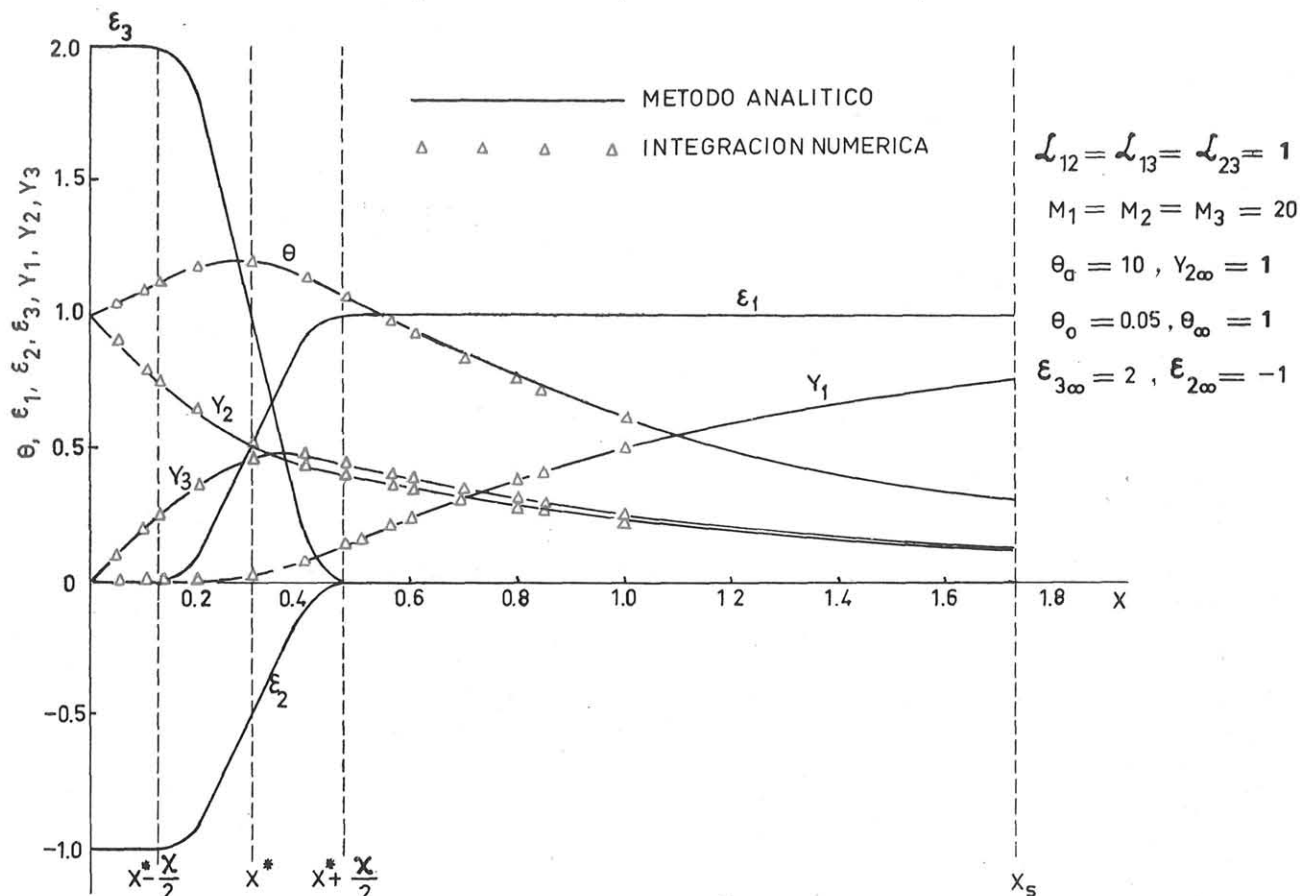
Considerando la cinética química del proceso, la solución del sistema de ecuaciones se facilita introduciendo las siguientes variables adimensionales:

$$\theta = \frac{c_p}{q_r} \left( T - T_s + \frac{q_l}{c_p} \right); \quad [9]$$

$$X = \frac{\bar{c}_p}{4\pi\lambda} \frac{m}{r}. \quad [10]$$

#### COMPARACION DE RESULTADOS

Fig. 2. — Formas típicas de las funciones  $\varepsilon_i(X)$ ,  $Y_i(X)$  y  $\theta(X)$ , y comparación entre resultados obtenidos mediante integración numérica y con el método analítico aproximado.



Resultando:

$$\frac{d\epsilon_i}{dX} = -\frac{\bar{c}_p}{\bar{\lambda}} \frac{X_s^2 r_s^2}{X^4} w_i; \quad [11]$$

$$\frac{d\theta}{dX} = -(\theta - \epsilon_3); \quad [12]$$

$$\sum_j \frac{Y_j}{M_j} \left[ \left( \frac{\epsilon_j}{Y_j} - \frac{\epsilon_i}{Y_i} \right) \mathcal{L}_{ij} + \frac{1}{Y_i} \frac{dY_i}{dX} - \frac{1}{Y_j} \frac{dY_j}{dX} \right] = 0. \quad [13]$$

En este sistema  $X_s$  dado por:

$$X_s = \frac{\bar{c}_p}{4\pi\bar{\lambda}} \frac{m}{r_s}, \quad [14]$$

es el nuevo valor propio del mismo.

Las condiciones en los límites son ahora las siguientes:

$$\begin{aligned} X = X_s & \begin{cases} \theta = \theta_s \\ \epsilon_{1s} = 1 \\ \epsilon_{is} = 0 \quad (i \neq 1) \end{cases} \\ X = 0 & \begin{cases} \theta = \theta_\infty \\ Y_{1\infty} = \epsilon_{1\infty} = 0 \\ Y_i = Y_{i\infty} \end{cases} \end{aligned}$$

La solución del problema estriba en la integración del sistema de ecuaciones diferenciales [11], [12] y [13], en el que hay que dar una expresión analítica de la velocidad de reacción  $w_i$ . El problema es difícil, ya que el sistema no es lineal y existe un valor propio, lo que dificulta considerablemente las soluciones por métodos numéricos.

Se desarrolló en el Instituto un método analítico aproximado para la integración del sistema, aplicable a sistemas monopropulsantes y bipropulsantes, y que al proporcionar una buena aproximación de los procesos resultó ser extremadamente útil.

Mediante integraciones numéricas iterativas, basadas en fijar un valor arbitrario para el valor propio, se halló previamente la forma de las funciones  $\epsilon_i(X)$ ,  $Y_i(X)$  y  $\theta(X)$  para varios casos representativos, tales como los mostrados en la figura 2. En la forma de la función  $\epsilon_i(X)$  se basa el método analítico, que consiste en admitir la existencia de una zona de reacción de espesor finito y en aproximar la ley de variación  $\epsilon_i$  dentro de dicha zona mediante dos curvas parabólicas tangentes entre sí en el punto  $(\epsilon_{i\infty} + \epsilon_{is})/2$  y tangentes

a las líneas  $\epsilon_i = \epsilon_{i\infty}$  y  $\epsilon_i = \epsilon_{is}$  en los límites de la zona de reacción.

La zona de reacción se determina por los valores  $X_I$  y  $X_{II}$  de sus límites caliente y frío, respectivamente, o bien por su coordenada central  $X^*$  y espesor  $z = X_{II} - X_I$ . El valor máximo de  $d\epsilon_i/dX$ , que será denominado  $\epsilon'_i$ , deberá también fijarse.

Los valores de  $z$ ,  $\epsilon'_i$  y  $X^*$  se obtienen del sistema de ecuaciones:

$$\left( \frac{d\epsilon_i}{dX} \right)_{X=X^*} = \frac{\bar{c}_p}{\bar{\lambda}} \frac{X_s^2 r_s^2}{X^{*4}} w_i^* = \epsilon'_i; \quad [15]$$

$$z \epsilon'_i = 2 \int_0^{X_s} \frac{d\epsilon_i}{dX} dX = 2(\epsilon_{is} - \epsilon_{i\infty}); \quad [16]$$

$$\left( \frac{d^2\epsilon_i}{dX^2} \right)_{X=X^*} = 0 \rightarrow X^* w_i^* - 4 w_i^* = 0. \quad [17]$$

En este sistema  $w_i^*$  es el valor de  $w_i(Y_i, \theta, X)$  para  $X = X^*$ , en la cual  $Y_i$  y  $\theta_i$  se obtienen mediante integración de las ecuaciones [12] y [13]. Esta integración se realiza introduciendo en dichas ecuaciones los siguientes valores de  $\epsilon_i$ :

$$\left( 0 \leq X \leq X^* - \frac{z}{2} \right); \quad \epsilon_i = \epsilon_{i\infty}; \quad [18]$$

$$\begin{aligned} & \left( X^* - \frac{z}{2} \leq X \leq X^* \right); \\ \epsilon_i &= \epsilon_{i\infty} - \frac{2(\epsilon_{i\infty} - \epsilon_{is})}{z^2} \left[ X - \left( X^* - \frac{z}{2} \right) \right]^2; \end{aligned} \quad [19]$$

$$\begin{aligned} & \left( X^* \leq X \leq X^* + \frac{z}{2} \right); \\ \epsilon_i &= \epsilon_{is} + \frac{2(\epsilon_{i\infty} - \epsilon_{is})}{z^2} \left[ X^* + \frac{z}{2} - X \right]^2; \end{aligned} \quad [20]$$

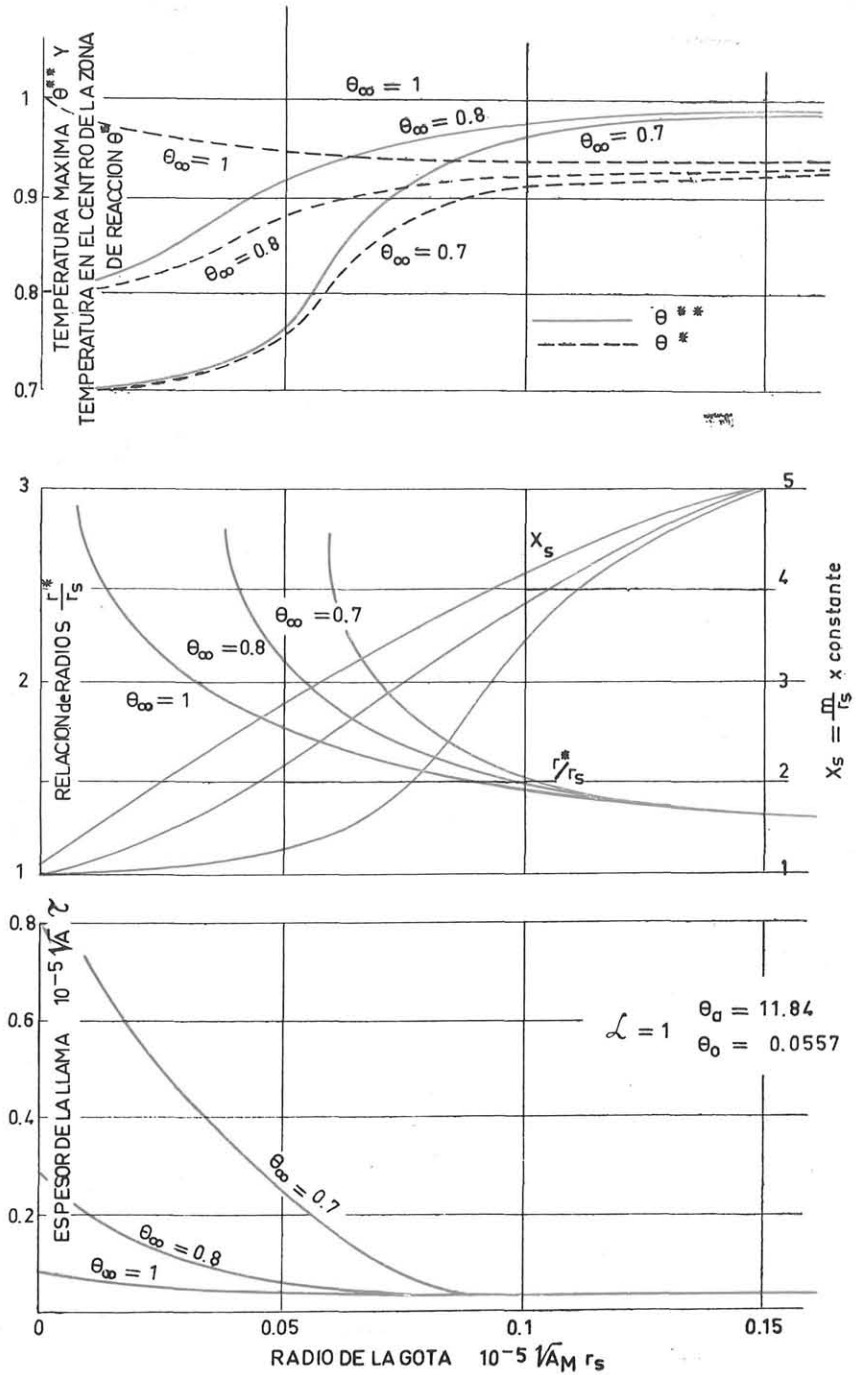
$$\left( X^* + \frac{z}{2} \leq X \leq X_s \right); \quad \epsilon_i = \epsilon_{is}. \quad [21]$$

La integración de la ecuación [12] es inmediata, obteniéndose la función  $\theta(X)$ . El valor propio  $X_s$  se obtiene integrando [12] entre  $\theta_s$  y  $\theta_\infty$ .

La integración de [13] es más complicada, ya que la ecuación no es lineal. La integración es inmediata en el caso en que los pesos moleculares y los números de LEWIS-SEMEV sean iguales entre sí, ya que la ecuación se hace lineal. En el caso general se integra mediante desarrollos en serie de  $Y_i$  en función de  $z$  (véase referencia 5).

Para comprobar la exactitud del método se llevaron a cabo numerosas comparaciones entre los resultados obtenidos mediante integraciones numé-

Fig. 3. — Algunos resultados teóricos de la combustión de gotas de monopropulsantes (monergoles).

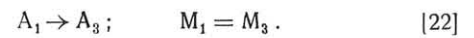


ricas y los obtenidos con el método analítico, comprobándose la excelente aproximación proporcionada por el método, tal como se muestra en la figura 2.

#### 4. Combustión de monopropulsantes (monergoles).

El estudio teórico de la combustión de monopropulsantes en forma de gotas se efectuó a partir

del método anteriormente descrito. Para ello se consideró una reacción global de primer orden de la forma:



Resultando:

$$\left. \begin{array}{llll} \varepsilon_{1s} = 1; & \varepsilon_{3s} = 0; & \varepsilon_{1\infty} = 0; & \varepsilon_{3\infty} = 1; \\ Y_{1\infty} = 0; & Y_{3\infty} = 1. & & \end{array} \right\}$$



La cinética química del proceso se aproximó mediante una velocidad de reacción global dada por:

$$w_3 = -w_1 = B p (1 - Y_3) e^{-\frac{E}{RT}} = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{c}_p} A_M \frac{e^{-\frac{\theta_a}{\theta - \theta_0}}}{\theta - \theta_0} (1 - Y_3). \quad [23]$$

en la que  $A_M$  es una constante proporcional a la presión:

$$A_M = \frac{B p \bar{c}_p}{R q_r \bar{\lambda}}; \quad [24]$$

$\theta_a$  es la relación adimensional entre la energía de activación  $E$  y el calor de reacción  $q_r$  y  $\theta_0$  es una constante:

$$\theta_a = \frac{\bar{c}_p E}{R q_r}; \quad [25]$$

$$\theta_0 = \frac{q_l - \bar{c}_p T_s}{q_r}. \quad [26]$$

Se estudiaron analíticamente las leyes de dependencia en función del radio de la gota de las prin-

cipales variables del proceso, tales como la velocidad de combustión, medida por la variable  $X_s$ , proporcional a  $m/r_s$ ; espesor de la llama o zona de reacción; relación entre los radios de la llama y el radio de la gota, etc. También se estudió la influencia de los principales parámetros del proceso, como la energía de activación, temperatura y composición de la atmósfera en el infinito, etc. En la figura 3 se incluyen, a título de ejemplo, una muestra de los resultados obtenidos.

Una de las principales conclusiones obtenidas, que después fué comprobada experimentalmente, es que cuando el radio de la gota es muy pequeño o la presión es muy reducida, las gotas de monergoles no pueden mantener una llama.

Paralelamente a la investigación teórica se efectuó una investigación experimental utilizando la instalación mostrada en esquema en la figura 4. Esencialmente consistía en un horno eléctrico que podía mantenerse a temperatura constante hasta unos  $1.200^\circ \text{C}$ . A través del horno se hacía circular a baja velocidad una mezcla de nitrógeno y oxígeno en proporciones regulables (desde 100 por 100 de oxígeno a 100 por 100 de nitrógeno). Las gotas de monergoles se introducían en el horno suspendidas de un fino filamento de cuarzo, fotografiándose la llama y la variación del radio de la gota en función del tiempo, que se mide por la pendiente  $k$  de la curva  $r_s^2 = f(t)$ .

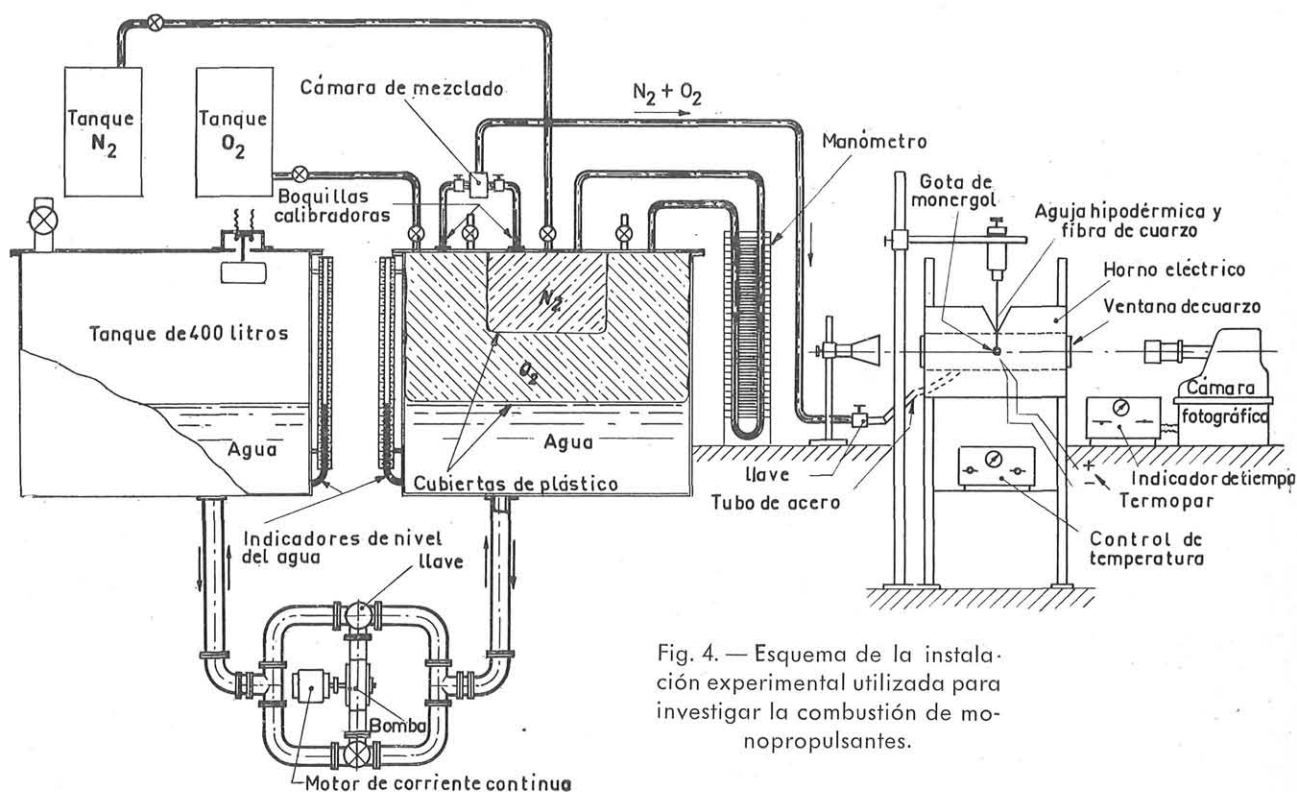
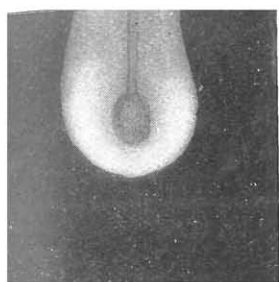
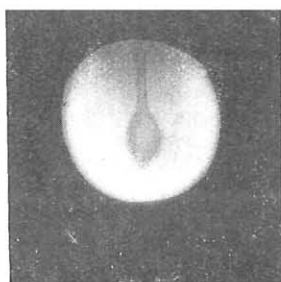


Fig. 4. — Esquema de la instalación experimental utilizada para investigar la combustión de monopropulsantes.

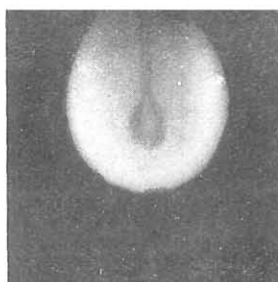




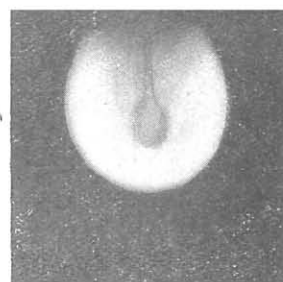
$t = 0.$



$t = 1/16 \text{ seg.}$



$t = 2/16 \text{ seg.}$



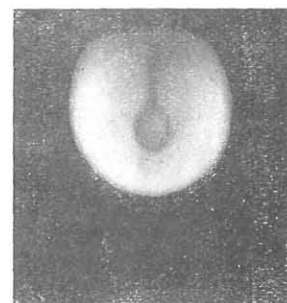
$t = 3/10 \text{ seg.}$

Fig. 5. — Fotografías de una película tomada a una gota de hidracina ardiendo en una atmósfera de nitrógeno con una pequeña proporción de oxígeno.

Se investigaron tres tipos de monergoles: la hidracina, el nitrato de etilo y una mezcla de ácido nítrico y acetato de amilo.

La hidracina tenía un particular interés, ya que la cinética química de la llama de descomposición de la hidracina es conocida (ref. 3), por lo que pudo efectuarse una aplicación numérica de los resultados obtenidos en forma general.

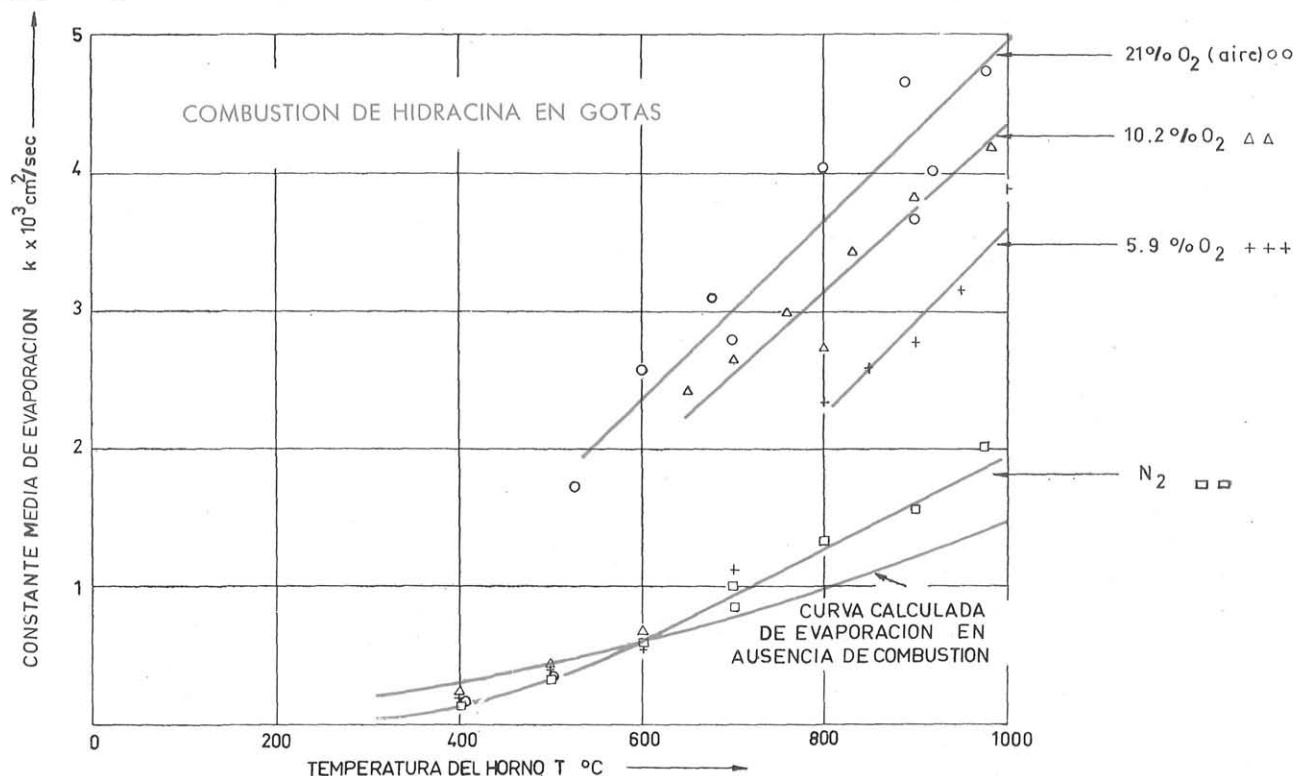
En la figura 5 se incluyen fotografías de una gota de hidracina ardiendo en una atmósfera pobre en oxígeno. Puede observarse la forma esférica de la llama típica de un monergol, pues en esta clase de llamas, de tipo premezclado, son menores los efectos de la convección libre. En la figura 6 se incluyen algunos de los resultados experimentales ob-



$t = 4/16 \text{ seg.}$

tenidos, mostrándose en ella que a la presión ambiente las gotas de hidracina no ardían en una atmósfera totalmente inerte.

Fig. 6. — Algunos resultados teóricos de la combustión de gotas de hidracina.



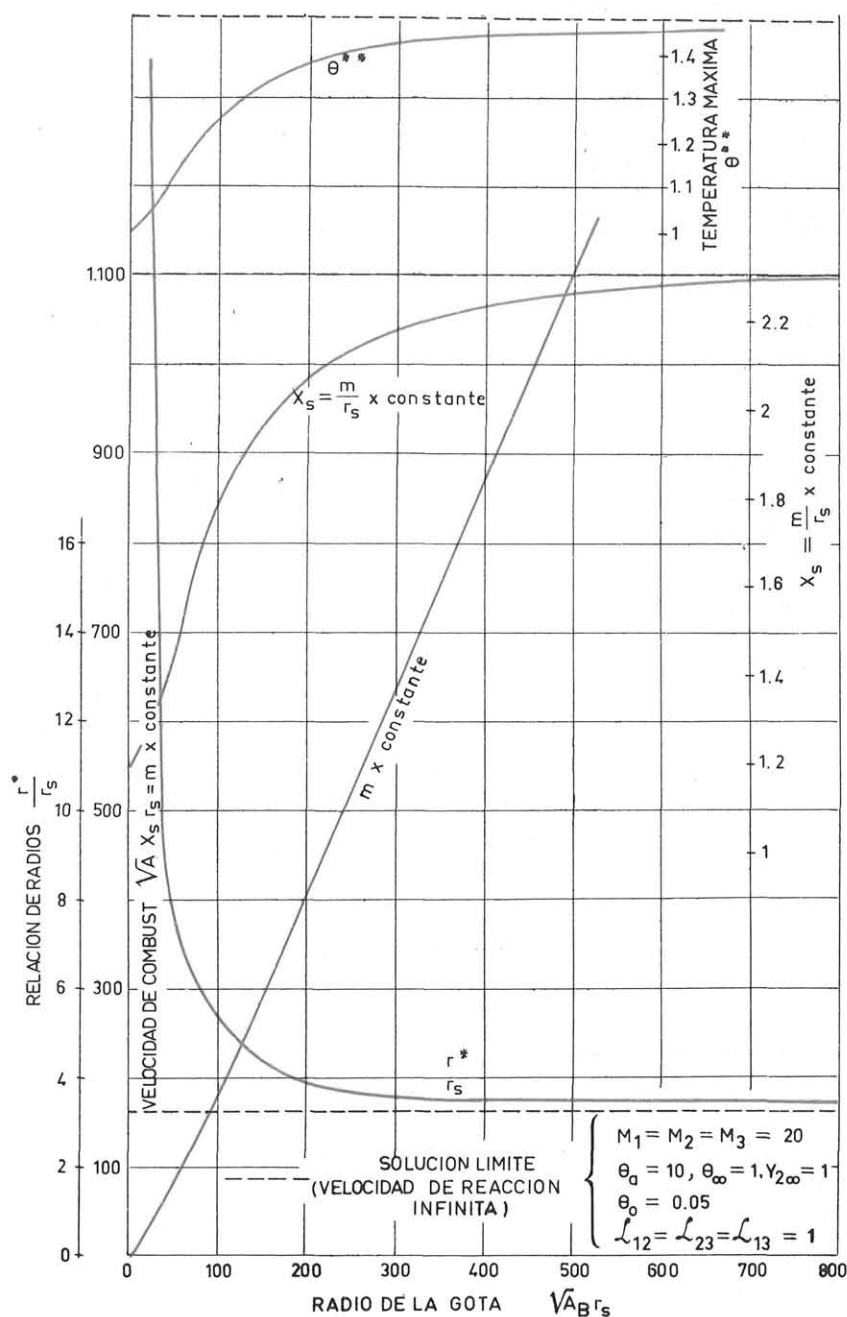
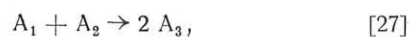


Fig. 7 — Algunos resultados teóricos de la combustión de gotas de hidracina.

## 5. Combustión de bipropulsantes.

Para el estudio general de la combustión de gotas en sistemas bipropulsantes se consideró una reacción global de segundo orden de la forma:



aproximándose la cinética química del proceso mediante la velocidad de reacción global:

siendo:

$$w_3 = \frac{2 M_3^2}{M_1 M_2} \frac{\bar{\lambda}}{\bar{c}_p} A_B \frac{e^{-\frac{\theta_a}{\theta - \theta_0}}}{(\theta - \theta_0)^2} Y_1 Y_2, \quad [28]$$

$$A_B = \frac{\bar{c}_p^3 p^2 B}{R^2 \bar{\lambda} q_r M_3}. \quad [29]$$

Se efectuaron numerosos estudios, tanto con pesos moleculares y números de LEWIS-SEMENOV

iguales para todas las especies como para valores diferentes de ambos parámetros, y se efectuó un estudio comparativo con los resultados obtenidos hasta la fecha mediante la hipótesis de velocidad de reacción infinita o espesor de llama igual a cero (referencia 5).

Se llegó a la conclusión de que los resultados obtenidos con la hipótesis de velocidad de reacción infinita corresponden a un caso límite, válido cuando la presión o el radio de la gota tienden a infinito, como se muestra, por ejemplo, en la figura 7.

Los resultados obtenidos, considerando la cinética química del proceso, tienden más o menos rápidamente hacia su valor asintótico según las condiciones del proceso. Por ejemplo, cuando la energía de activación de la reacción global es grande, los resultados tienden muy lentamente hacia sus valores límites. Por tanto, la hipótesis de espesor de llama cero puede conducir en este caso a importantes errores aun para gotas grandes y con valores altos de la presión.

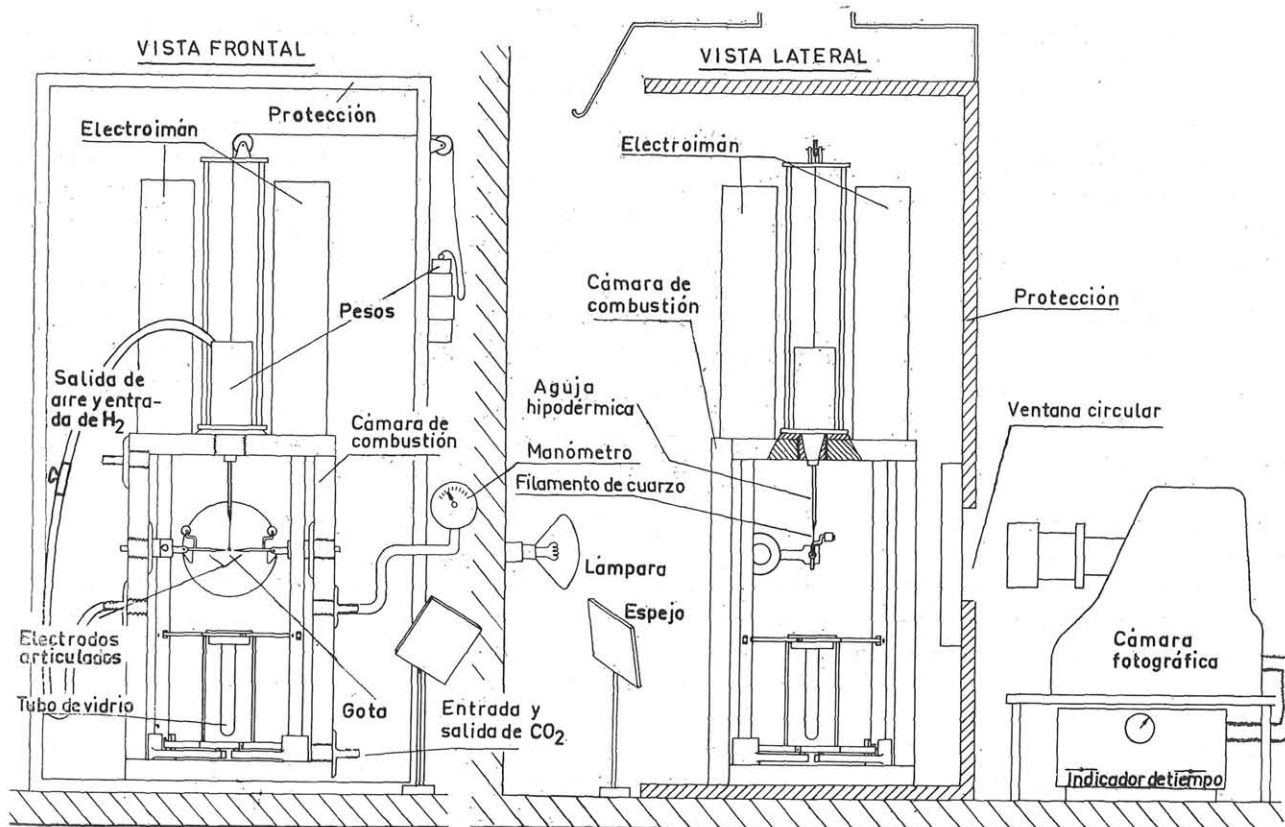
Otra importante conclusión, análoga a la obtenida en el caso de los monergoles, es que existen valores mínimos de la presión o del radio de la gota bajo las cuales no es posible la combustión.

Esta interesante conclusión, que aparece al considerar la cinética química del proceso, fué después confirmada experimentalmente.

Otros resultados de la teoría de velocidad de reacción infinita es que la presión no influye en el proceso y que la temperatura de la llama y la relación del radio de la misma al radio de la gota no dependen del tamaño de ésta. Se demostró también que estos resultados eran casos límites y se verificó experimentalmente la variación de la temperatura de la llama y de la relación de radios en función del radio de las gotas.

Para la investigación experimental se utilizó la instalación mostrada en esquema en la figura 8. Consta de una cámara de acero que puede llenarse de oxidantes o combustibles gaseosos a bajas o altas presiones (desde 0,1 hasta 20 atmósferas). Las gotas de combustible u oxidantes se introducen en la cámara mediante un tubo de cristal lleno de  $\text{CO}_2$  accionado electromagnéticamente, que impide que el aire exterior pueda penetrar en la cámara al mismo tiempo que las gotas, caso éste esencial cuando la cámara está llena de hidrógeno. Al bajar el tubo, la cámara se cierra accionándose dos electrodos destinados a producir la ignición de las gotas mediante

Fig. 8. — Esquema de la instalación experimental utilizada para investigar la combustión de gotas de sistemas bipropulsantes (hidrocarburos y alcoholes en aire y oxígeno, bromo y ácido nítrico en hidrógeno).



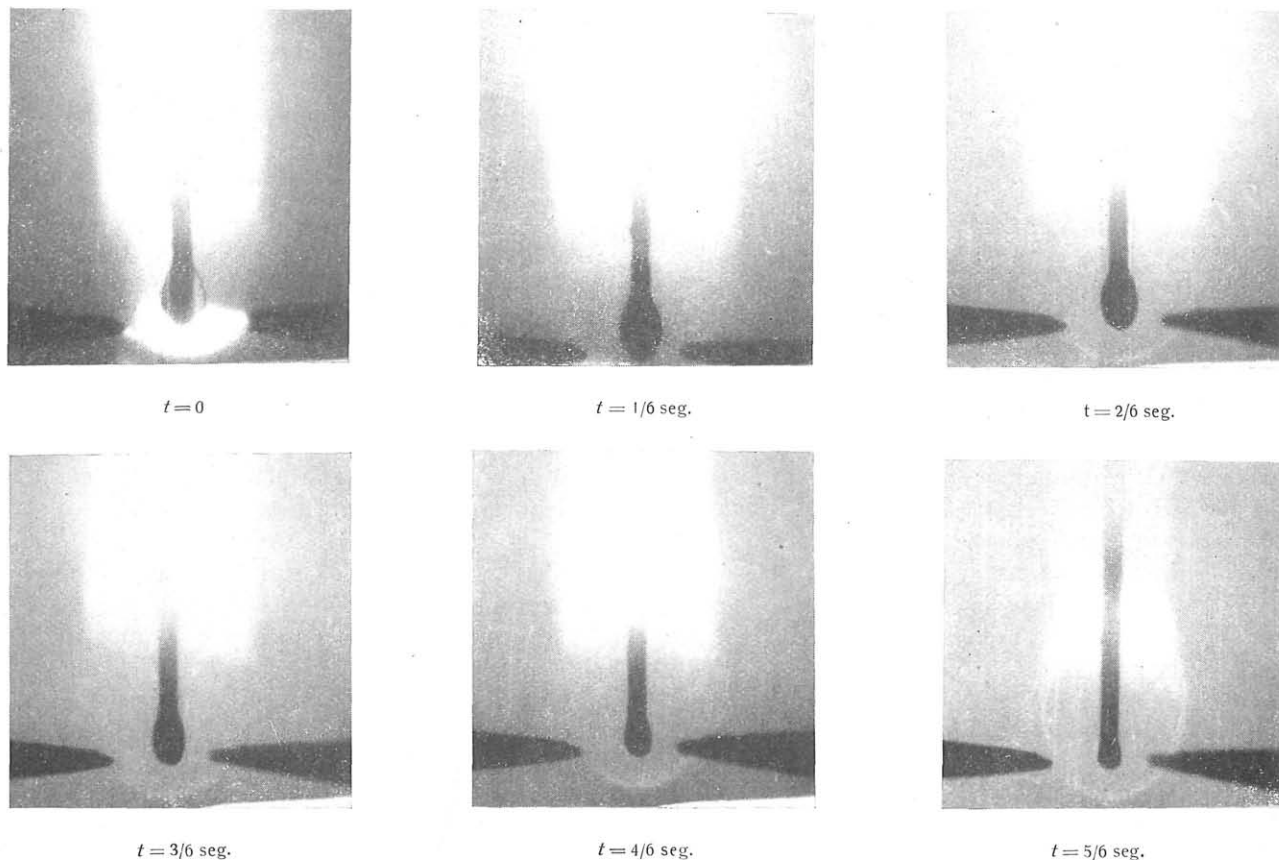


Fig. 9 — Fotografías de una película tomada a una gota de gasolina ardiendo a la presión ambiente.

una chispa eléctrica. Las gotas se fotografian durante su combustión en forma análoga al caso de los monergoles, obteniéndose las leyes de variación con el tiempo de los diámetros de la llama y de los diámetros de las gotas.

Con objeto de investigar la influencia de la cinética química en la combustión de las gotas, se efectuaron numerosos ensayos a baja presión, utilizando para ello heptano, alcohol etílico, benceno, octano, gasolina y keroseno.

Contrariamente a la opinión más general hasta la fecha, que no consideraba la influencia de la presión en la combustión de líquidos, pudo observarse la gran importancia de esta variable. Al reducir la presión por debajo de un cierto valor, disminuyen considerablemente las velocidades de combustión y temperatura de las llamas, alejándose la llama de la gota a medida que la presión decrece. Por debajo de un valor mínimo de la presión la llama se extingue cuando el radio de la gota llega a un determinado valor, o bien no resulta posible la ignición de la gota cuando ésta se encuentra apagada.

En las figuras 9 y 10 se muestran fotografías de dos películas tomadas a gotas de gasolina ardiendo

en aire, una película a presión normal y otra a baja presión. En esta última película la combustión es más lenta y la llama es de forma más circular y menos brillante, lo que indica la menor temperatura de la misma. En la figura 11 se insertan algunos resultados obtenidos para la combustión de la gasolina, pudiendo apreciarse la gran influencia de la presión y la excelente correlación de los resultados obtenida al expresarlos en función del producto de la presión por el radio de la gota, de acuerdo con lo predicho por la teoría. Finalmente, en la figura 12 se muestran los valores mínimos de los radios de las gotas para obtener combustión en función de la presión para el heptano normal y para el alcohol etílico.

## 6. Combustión de bromo y ácido nítrico en atmósfera de hidrógeno.

Uno de los problemas de investigación que suscitó un interés especial fué el estudio de la combustión de diversos oxidantes líquidos en atmósfera de hidrógeno.

El hidrógeno tiene una presión crítica de valor

bajo (unas 12 atmósferas). Por tanto, en los motores cohete de alta energía que utilizan hidrógeno como combustible, éste se inyecta en sus cámaras de combustión como un fluido homogéneo, ya que la presión de trabajo en dichas cámaras es muy superior al valor citado. Por tanto, la combustión de gotas de oxidantes líquidos en hidrógeno constituye el proceso básico del funcionamiento de tales motores cohete, siendo, en consecuencia, de gran interés el estudio de este proceso.

Por otra parte, el reducido peso molecular del hidrógeno, hace que éste sea un gas ideal para estudiar la combustión en el seno del mismo. En efecto, la muy baja densidad del hidrógeno impide los efectos de la convección libre, ya que los productos de la combustión, aunque se encuentren a elevada temperatura no tienen menor densidad que la del hidrógeno. Por tanto, las llamas son de forma esférica (fig. 13), lo que permite una medición muy

precisa del diámetro de las mismas. Además, la teoría indica que en el caso de que el gas reactante que envuelve a la gota tenga un peso molecular mucho más bajo que el del líquido de la gota, la influencia de la cinética química en el proceso es mucho más importante, por lo que resulta más fácil comprobar las conclusiones obtenidas teóricamente.

Se eligió primeramente el bromo como oxidante por la razón fundamental de que la cinética química de la reacción de combustión del bromo con el hidrógeno es conocida. El modelo de esta reacción, propuesto por CAMPBELL y HIRSCHFELDER, es el siguiente:

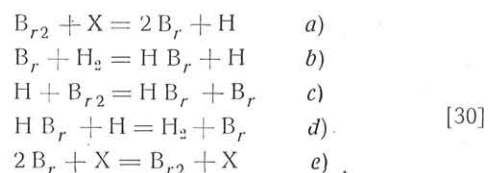
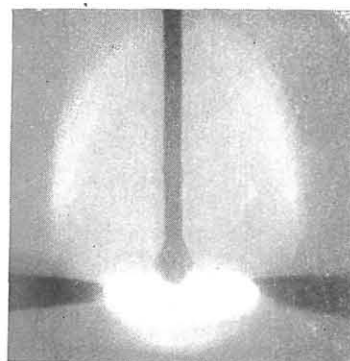
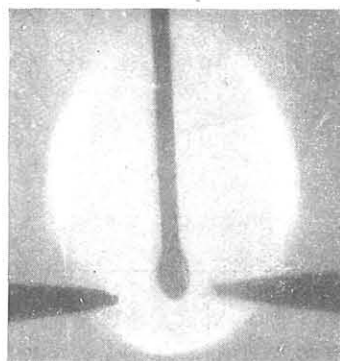


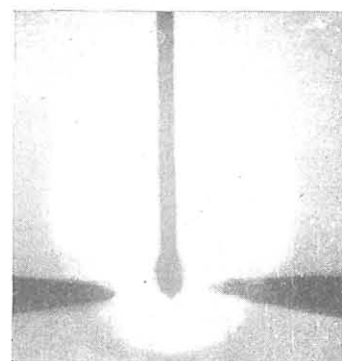
Fig. 10. — Fotografías de una película tomada a una gota de gasolina ardiendo a una presión igual 1/3 de atmósfera.



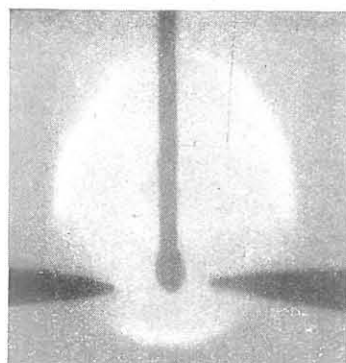
$t = 0$



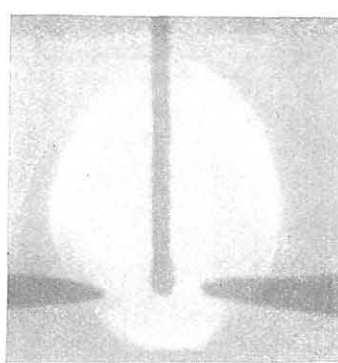
$t = 1/4 \text{ seg.}$



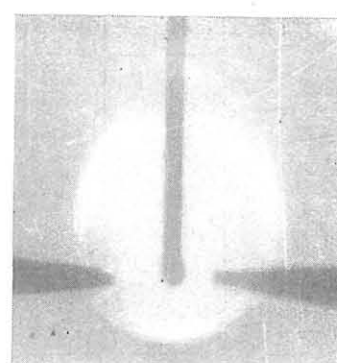
$t = 2/4 \text{ seg.}$



$t = 3/4 \text{ seg.}$



$t = 4/4 \text{ seg.}$



$t = 5/4 \text{ seg.}$

### GASOLINA

Relación entre el radio de la llama y el radio de la gota.

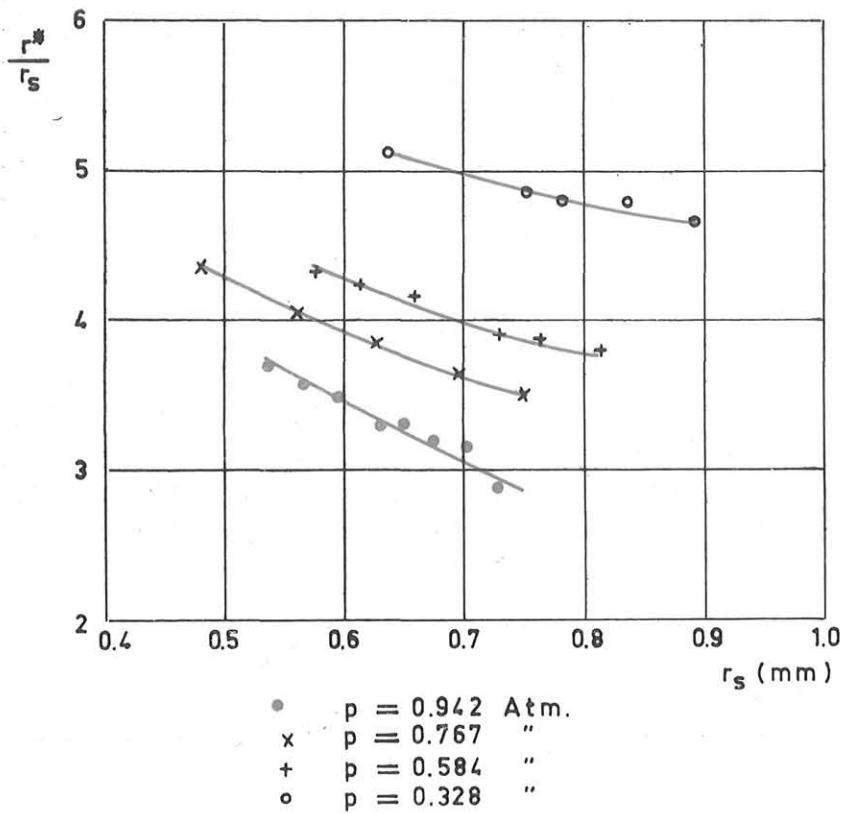


Fig. 11.— Algunos resultados experimentales de la combustión de gotas de gasolina a baja presión.

### GASOLINA

Relación de radios en función del producto  $p \times r_s$ .

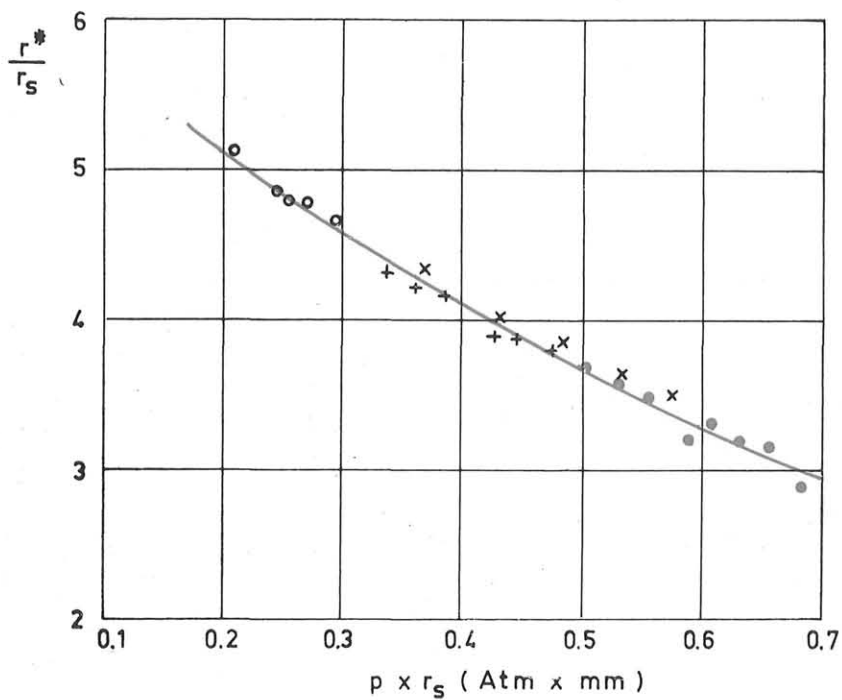
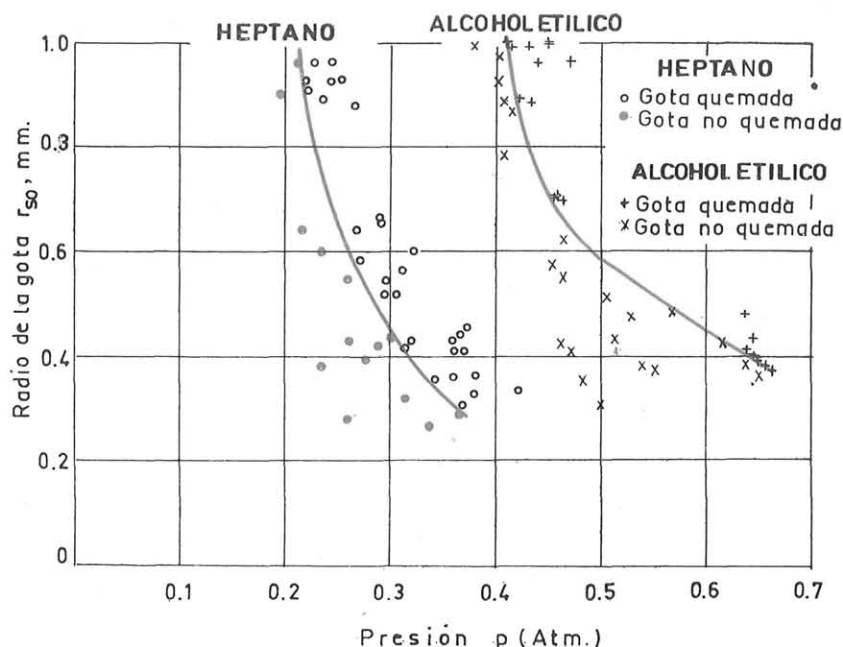




Fig. 12. — Diámetros mínimos para la combustión de gotas de heptano normal y de alcohol etílico en función de la presión.



Las velocidades específicas de cada una de estas reacciones viene dada por:

$$Z_a = 4,534 \times 10^{10} \left( \frac{T}{T_f} \right)^{1/2} e^{-13,533 \frac{T_f - T}{T}}; \quad [31]$$

$$Z_b = 0,4419 \times 10^{12} \frac{T}{T_f} e^{-4,8968 \frac{T_f - T}{T}}; \quad [32]$$

$$Z_c = 1,1918 \times 10^{14} \left( \frac{T}{T_f} \right)^{1/2} e^{-0,3264 \frac{T_f - T}{T}}; \quad [33]$$

$$Z_d = 2,2820 \times 10^{13} \left( \frac{T}{T_f} \right)^{1/2} e^{-0,3269 \frac{T_f - T}{T}}; \quad [34]$$

$$Z_e = 10^{16} \quad (T_f = 1710^\circ \text{K}). \quad [35]$$

Aplicando la hipótesis de estado estacionario a los radicales, que consiste en admitir que las velo-

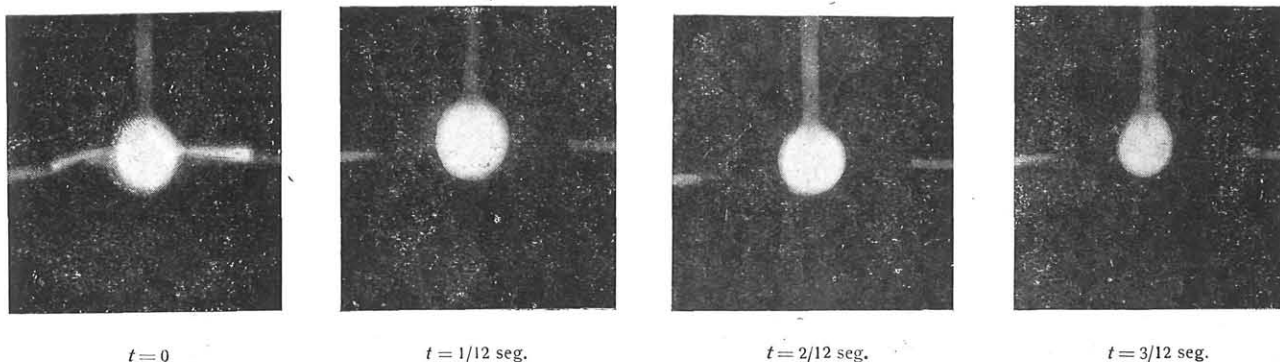
cidades de reacción de los radicales Br y H es igual a cero, se obtiene una expresión global para la velocidad de reacción del bromhídrico (ref. 7), dada por:

$$w_3 = 0,03596 p^{3/2} (0,8739 \theta - 0,06945)^{-0,25} e^{-\frac{13,3463}{\theta - 0,0795} \times} \\ \times \frac{Y_2}{Y_1 + 0,378 Y_3} \left( \frac{Y_1}{1 - 0,9874 Y_1 - 0,9852 Y_3} \right)^{1,5} \\ \text{gr./seg. cm.}^3 \text{ (p en dinas/cm.}^2\text{),} \quad [36]$$

con lo cual ya pueden aplicarse los métodos de cálculo descritos en el párrafo 5. Los cálculos completos pueden consultarse en la referencia 7.

Uno de los principales resultados teóricos obtenidos con vistas a su verificación experimental, fué que la presión mínima de combustión para gotas de un milímetro de diámetro, tales como las que son susceptibles de suspenderse de un fino filamen-

Fig. 13. — Fotografías de una película tomada a una gota de ácido nítrico ardiendo en una atmósfera de hidrógeno. Obsérvese la forma esférica de la llama, lo que denota la ausencia de efectos de convección libre.



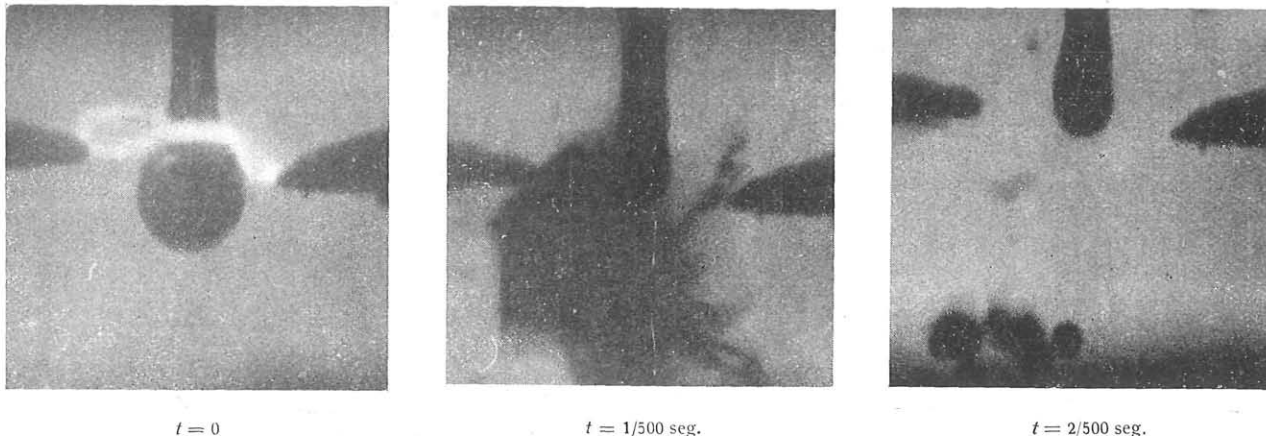


Fig. 14. — Fotografías de una película tomada con una cámara Fastax de alta velocidad a una gota de bromo ardiendo en hidrógeno. La combustión es de tipo explosivo.

to de cuarzo, era del orden de unas cuatro atmósferas.

Para la investigación experimental se utilizó la misma instalación de la figura 8. Ahora bien, como la combustión del bromo en hidrógeno es muy rápida, se utilizó una cámara Fastax de alta velocidad, con la que pueden obtenerse hasta 2.500 fotogramas por segundo.

La combustión de las gotas de bromo en hidrógeno fué de tipo explosivo, tal como se muestra en la figura 14. Este hecho impidió la comparación entre los resultados teóricos y experimentales, pudiéndose comprobar únicamente el valor mínimo de la presión para producirse ignición, que coincidió sensiblemente con el valor mínimo para la combustión calculado teóricamente.

Se prosiguió la investigación utilizando ácido nítrico de diferentes concentraciones. No se conoce la cinética química de la reacción de combustión del ácido nítrico con el hidrógeno, por lo que no fué posible efectuar una comparación cuantitativa entre los resultados teóricos y experimentales. No obstante, los resultados experimentales, tales como los mostrados en la figura 15, concuerdan perfectamente en forma cualitativa con los resultados teóricos obtenidos mediante una velocidad de reacción correspondiente a una reacción global de segundo orden.

Actualmente se desarrolla un programa de investigación teórico y experimental sobre combustión de propulsantes sólidos y sobre llamas esféricas. En este último trabajo se incluye el estudio de la combustión de oxígeno gaseoso en atmósfera de hidrógeno, con vistas a efectuar una correlación entre estos resultados y los correspondientes a la combustión de gotas de oxígeno líquido en hidrógeno,

cuya experimentación directa parece extraordinariamente difícil.

### Referencias y bibliografía.

Se han publicado en el INTA unos 25 Reports sobre combustión de líquidos, entre los que se han seleccionado cinco como elementos de referencia. También se incluye una de las conferencias del Seminario de Mecánica de Flúidos dedicado a la combustión, que se explicó en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos, en los años 1956-57, y como bibliografía general, el trabajo sobre Aerothermoquímica, de MILLÁN BARRANY.

1. SÁNCHEZ TARIFA, C.: *Combustión de líquidos*. Seminario de Mecánica de Flúidos. E.T.S.I.A., 1956.
2. MILLÁN BARRANY, G.: *Aerothermochemistry*. INTA, 1958.
3. SÁNCHEZ TARIFA, C., y PÉREZ DEL NOTARIO, P.: *Combustion of Monopropellant Droplets. Theoretical Results*. INTA, 1958.
4. — — *An Experimental Investigation on the Combustion of Monopropellant Droplets*. INTA, 1959.
5. — — *A Theoretical Investigation on the Combustion of Liquid Dipropellant Droplets*. INTA, 1960.
6. SÁNCHEZ TARIFA, C.; PÉREZ DEL NOTARIO, P., y GARCÍA MORENO, F.: *Combustion of Liquid Monopropellants and Bipropellants in Droplets*. 8th International Symposium on Combustion. Pasadena, California, 1960.
7. — — *Combustion of Bromine and Nitric Acid Droplets in Hydrogen*. INTA, 1961.

### Nomenclatura.

- $A_M, A_B$  = constantes de las ecuaciones de la velocidad de reacción.  
 $B$  = factor de frecuencia.  
 $c_p$  = calor específico a presión constante.

$c_p$  = calor específico medio para la mezcla.  
 $D_{ij}$  = coeficiente de difusión.  
 $E$  = energía de activación.  
 $h_i$  = entalpía específica.  
 $k$  = constante de evaporación igual a la pendiente de la curva  $r_s^2 = f(t)$  en la combustión de una gota.  
 $m$  = gasto de combustible quemado en la unidad de tiempo.  
 $M_i$  = peso molecular.  
 $p$  = presión.  
 $q_l$  = calor de evaporación.  
 $q_r$  = calor de reacción.  
 $r$  = radio.  
 $r_s$  = radio de la superficie de la gota.  
 $R$  = constante de los gases perfectos.  
 $t$  = tiempo.  
 $T$  = temperatura absoluta.  
 $w_i$  = velocidad de reacción.  
 $X$  = coordenada adimensional (también una partícula activa que inicia una reacción).  
 $X_s$  = valor propio del sistema, proporcional a la constante de evaporación.  
 $Y_i$  = fracción másica.  
 $\epsilon_i$  = relación entre el flujo másico de la especie  $i$  al flujo total.  
 $\bar{\lambda}$  = conductividad térmica media para la mezcla.  
 $\mathcal{L}_{ij}$  = número de LEWIS-SEMENOV.  
 $\nu_i$  = coeficientes de la reacción estequiométrica.  
 $\rho$  = densidad.  
 $\theta$  = temperatura adimensional.  
 $\theta_a$  = constante.  
 $\theta_o$  = constante.  
 $\lambda$  = espesor de la zona de reacción en el sistema  $X$  de coordenadas.  
 $\tau$  = espesor de la zona de reacción (supuesta finita).

#### Subíndices.

$i, j$  = especies reactantes.  
 1 = reactante gaseoso de la gota (combustible, oxidante o vapores de monergol).  
 2 = vapor reactante que rodea a la gota (oxidante o combustible).  
 3 = productos de la reacción.  
 I, II = puntos límites de la zona de reacción (supuesta finita).  
 s = en la superficie de la gota.

#### Sobreíndices.

\* = centro de la zona de reacción.  
 \*\* = punto de temperatura máxima.  
 ' = derivada respecto a  $X$ .  
 0 = estado *standard* o de referencia.

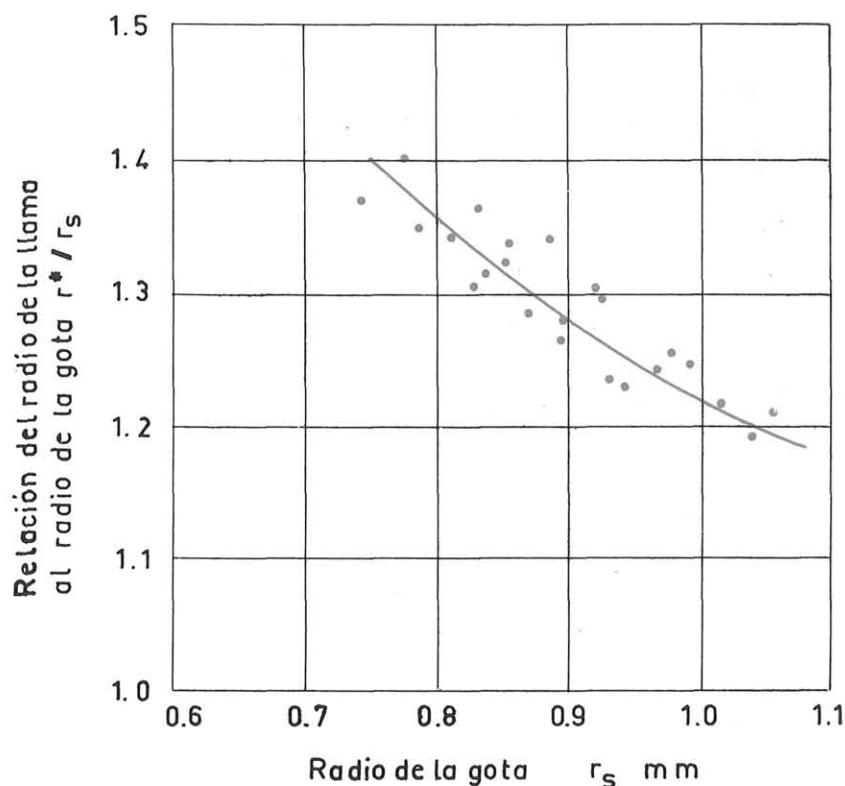
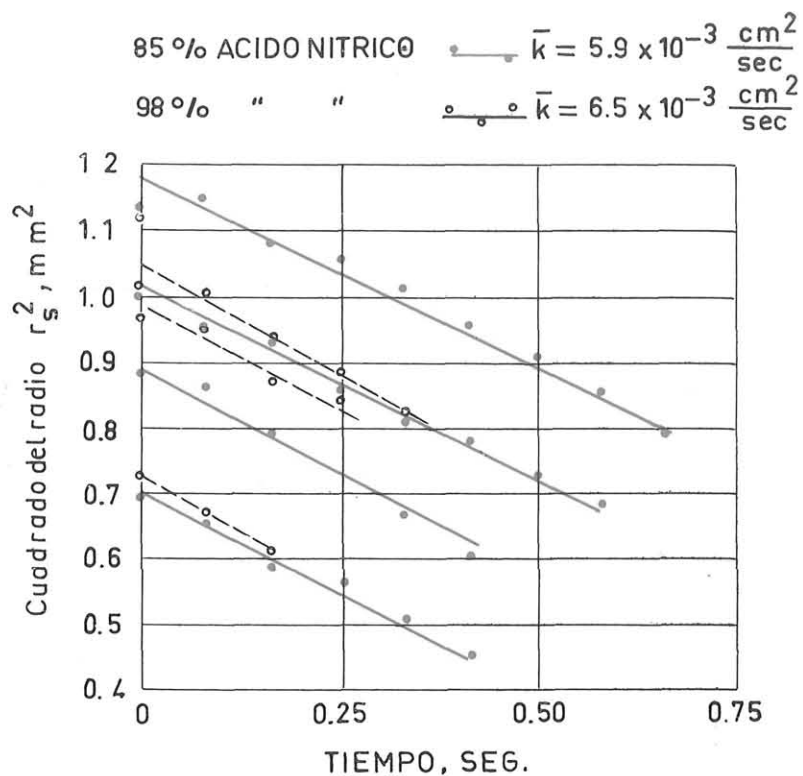


Fig. 15. — Algunos resultados experimentales de la combustión de gotas de ácido nítrico en una atmósfera de hidrógeno.